

10/676,031  
October 2, 2003  
SON Hae Jung et al  
BSK/B  
(703) 205-8000  
1002/2003



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0013419  
Application Number

출원년월일 : 2003년 03월 04일  
Date of Application MAR 04, 2003

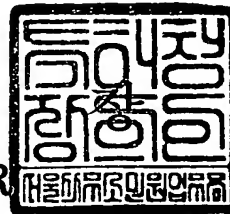
출원인 : 삼성전자주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 09 월 22 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.03.04
【발명의 명칭】	금속필름 또는 패턴 형성용 유기금속 전구체 및 이를 이용한 금속 필름 또는 패턴 형성방법
【발명의 영문명칭】	Organometal Precursor for Metal Film or Pattern and a Method for preparing Metal film or Pattern by using the Precursor
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2000-033491-4
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2000-033492-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	손해정
【성명의 영문표기】	SON, Hae Jung
【주민등록번호】	770312-2122918
【우편번호】	442-724
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 벽적골 롯데아파트 946-1701
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	황억채
【성명의 영문표기】	HWANG, Euk Che
【주민등록번호】	700125-1786117
【우편번호】	447-718
【주소】	경기도 오산시 오산동 운암주공2단지 202-1501
【국적】	KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 이상윤  
 【성명의 영문표기】 LEE, Sang Yoon  
 【주민등록번호】 661020-1068329  
 【우편번호】 137-779  
 【주소】 서울특별시 서초구 서초4동 삼풍아파트 6-206  
 【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 황순택  
 【성명의 영문표기】 HWANG, Soon Taik  
 【주민등록번호】 610616-1017718  
 【우편번호】 463-765  
 【주소】 경기도 성남시 분당구 서현동 효자촌 삼환아파트 508동 101호  
 【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 윤병기  
 【성명의 영문표기】 YUN, Byong Ki  
 【주민등록번호】 750125-1408918  
 【우편번호】 447-800  
 【주소】 경기도 오산시 오산동 운암주공2단지 206-301  
 【국적】 KR

## 【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인  
 김학제 (인) 대리인  
 문혜정 (인)

## 【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	15 면	15,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	0 항	0 원
【합계】	44,000 원	

## 【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 금속필름 또는 패턴 형성용 유기금속 전구체, 및 이를 이용한 금속 필름 또는 패턴 형성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 중심금속에 배위된 히드라진계 화합물을 포함한 유기금속 전구체 및, 이를 이용한 금속 필름 또는 패턴 형성방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로, 유기금속화합물 및 히드라진계 화합물을 포함한 조성물과 이를 이용한 금속필름 또는 패턴형성방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 유기금속 전구체 또는 조성물을 사용할 경우, 공정의 분위기에 대한 제한 없이 저온의 간단한 공정을 통해 고순도의 금속 필름 또는 패턴을 수득할 수 있고, 수득된 필름 또는 패턴의 전도특성 및 모폴로지도 우수하다. 이와 같이 수득된 필름은 플렉서블 디스플레이 및 대화면 TFT-LCD 분야를 포함한 전자소자분야에 유용하게 사용될 수 있다.

## 【대표도】

도 1

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

금속필름 또는 패턴 형성용 유기금속 전구체 및 이를 이용한 금속 필름 또는 패턴 형성방법  
{Organometal Precursor for Metal Film or Pattern and a Method for preparing Metal film or Pattern by using the Precursor}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 유기금속전구체로부터 순수한 금속을 수득하는 개념을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 유기금속전구체용액의 농도변화에 따른 금속 박막의 두께 및 비저항의 특성의 변화를 도시한 그래프이다.

도 3은 본 발명의 유기금속전구체 용액을 사용하여 수득한 금속 필름의 X선 회절도이고, 도 4는 수득된 박막표면의 모폴로지(morphology)를 나타낸 SEM이다.

도 5는 주변 분위기에 따른 금속 박막의 비저항 특성을 도시한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 유기금속전구체로부터 UV를 이용하여 수득한 금속 패턴의 현미경 사진이고, 도 7은 본 발명의 유기금속전구체로부터 소프트리소그래피를 이용하여 수득한 금속패턴의 현미경사진이다.

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <6> 본 발명은 고순도 금속필름 또는 패턴 형성용 유기금속 전구체 및, 이를 이용한 금속 필름 또는 패턴 형성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 중심금속에 배워진 히드라진계 화합물을 포함한 유기금속전구체, 및 이를 이용한 금속 필름 또는 패턴 형성방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로, 유기금속화합물 및 히드라진계 화합물을 포함한 조성물과 이를 이용한 금속 필름 또는 패턴형성방법에 관한 것이다.
- <7> 집적회로 및 액정 표시 소자 등의 전자 장치에서, 그 집적도의 증가 및 소자의 소형화에 따라 기판 상에 형성해야 할 금속 배선 패턴이 점점 미세화하고 있다. 기판 상에 금속배선의 미세패턴을 형성하기 위해, 현재는 주로 포토레지스트를 사용한 사진식각공정 (photolithography)이 이용되고 있는데, 상기 사진식각공정에서는 화학기상증착공정 (Chemical Vapor Deposition process: CVD process), 플라즈마증착법, 또는 전기 도금법 등을 사용하여 우선 배선의 기초가 되는 금속 재료층을 기판 상에 형성한 후, 상기 금속층 위에 포토레지스트를 도포하고, 포토마스크하에서 상기 포토레지스트를 노광 및 현상하여, 패턴화된 포토레지스트층을 포함한 금속층을 수득한 다음, 반응성 이온에칭 등의 방법으로 상기 금속층을 식각함으로써 기판상에 미세패턴의 금속배선을 형성한다.
- <8> 이처럼, 포토레지스트를 이용한 사진식각공정은, 본질적으로 기본적인 공정수가 많을 뿐만 아니라, 고가의 포토레지스트 조성물 외에, 식각액 등 정밀화학제품이 많이 사용되어 비용 및 환경면에서 바람직하지 않다. 특히, 증착공정 등 고온 및/또는 고압 하에서 진행하여야 하는 공

정이 많으므로 고비용을 요하고, 고온에서 금속증기의 기판 확산으로 인해 최종 전자소자의 성능이 저하되거나 불량 발생 등의 문제를 가져온다. 특히, 최근 주목을 받고 있는 플렉시블 디스플레이(flexible display) 또는 TFT-LCD 에서 고화질과 대화면을 실현하기 위해서는 고품질의 게이트 절연막과 저저항 소스/드레인(source/drain) 전극영역을 형성하는 기술이 절실히 요구되고 있는 바, 저온의 간단한 공정으로 금속 필름 또는 패턴을 직접 형성하기 위한 방법에 대한 연구가 활발하다.

<9> 포토레지스트를 이용한 미세사진 식각공정을 대체할 기술로서, 기판 상에 간단한 방법으로 미세 패턴을 형성할 수 있는 소프트 리소그래피(soft-lithography) 또는 잉크젯 프린팅(ink-jet printing) 방식이 주목받고 있는데, 이들 기술은 간단하고 편리하며 낮은 비용으로 전도성 금속의 미세 패턴을 형성할 수 있다. 그러나, 수득된 필름 또는 패턴의 비저항을 낮추기 위해 상기 필름 또는 패턴을 고온에서 열처리하거나 추가적 산화 또는 환원처리를 해야 하는 등의 문제가 남아있어, 현재 사용되고 있는 기판의 재질 등을 고려할 때, 간편한 방법으로 저온에서 높은 해상도의 견고한 고전도성 금속 패턴을 형성할 수 있는 잉크의 개발이 절실히 요구되고 있다.

<10> 한편, IEEE Transactions on components Hybrids and Manufacturing Technology 12(4), 1987 ("Liquid ink-jet printing with MOD inks for hybrid microcircuits", Teng, K.F. and Vest, R.W.)는, 저온에서 열분해되어 금속 혹은 산화금속으로 전환되는 유기금속 화합물인, 이른바, MOD(Metallo-Organic Decomposition) 화합물을 개시하고 있고, 상기 화합물을 금속 필름 또는 패턴형성 시 유용하게 사용한 기술도 공지되어 있으나(미국특허 5,882,722), 이 경우, 금속 필름 코팅 혹은 패턴이 공정상 필요한 가열 조건 하에서 열분해 전 녹아내리기 때문에 기판상에서 소정의 두께를 확보하기가 어렵고, 수득된 필름 또는 패턴의 비저항도 비교적 높은 문제가

있다. 이를 해결하기 위해 다층 코팅을 하는 방법도 공지되어 있으나, 이 역시 공정의 복잡성 및 비용 증가면에서 바람직하지 않다. 한편, 금속 박막을 형성하거나 전해도금에 쓰이는 핵(nuclei)을 형성하기 위해 유기 금속전구체를 사용한 기술이 미국특허 5173330호에 소개된 바 있지만, 역시 전도도가 낮게 나오는 문제점이 있다. 한편 미국 특허 4186244호와 4463030호는 저온에서 은(Ag) 분말과, 은(Ag) 입자를 싸고 있는 계면활성제(surfactant)의 혼합물을 사용한 금속 필름의 형성을 개시하고 있는데, 상기 기술은 필름형성 후 계면활성제를 제거하기 위해 금속필름을 600℃이상의 고온에 노출시켜야 하며, 그렇지 않으면 유기물이 남아 비저항이 높아진다는 점에서 바람직하지 않다.

<11> 미국 특허 6036889호는 MOD 화합물, 금속 플레이크(flake), 및 금속 콜로이드의 혼합물을 이용하여 폴리머 기판상에, 350℃이하의 저온에서 대략 비저항  $3.0 \mu \Omega \text{cm}^{-1}$ 의 비교적 높은 전도도를 나타내는 금속 패턴을 형성한 것을 개시하고 있다. 상기 혼합물 중 MOD 화합물은 조성물의 기판 코팅을 보조하고 열처리 온도를 낮추는 역할을 하며, 금속 플레이크는 전구체가 고상이 되는 것을 촉진하여, MOD 화합물이 필름이 형성되기 전에 녹아 내리는 문제점을 보완하고 있다. 상기 발명은 여러 가지의 화합물을 함께 혼합하여 사용함으로써 각 소재들이 가지고 있는 문제점들을 서로 보완하여, 높은 특성의 금속 패턴을 얻고자 한 것이나, 상기와 같은 혼합물에서 각 화합물의 함량 %에 한계가 있으며, 각 소재들이 가지고 있는 근본적인 문제가 해결된 것이 아니라 보완된 것이기 때문에 금속 특성을 높이는 데는 한계가 있다. 따라서, 현재 250℃ 이하의 저온 공정에서 순수 금속에 상응하는 높은 전도도를 나타내는 금속필름 또는 패턴을 얻기는 불가능하다.



- <12> 따라서, 당해 기술분야에는, 저온의 간단한 공정으로 순수 금속에 상응하는 높은 전도도를 가진 금속필름 또는 패턴을 형성할 수 있고, 수득된 금속필름 등의 두께를 원하는 대로 조절할 수 있는 금속필름 또는 패턴의 형성방법의 개발이 요구되고 있다.

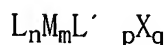
### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <13> 본 발명자들은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하여 저온의 간단한 공정으로 고전도성 금속필름 또는 패턴을 형성할 수 있는 방법을 개발하기 위해 예의 연구한 결과, i) 환원특성을 지닌 화합물을 리간드로 포함한 유기금속 전구체 화합물 혹은, ii) 환원 특성을 지닌 화합물과 유기금속화합물을 포함한 조성물을 400℃이하, 바람직하게는 250℃ 이하의 저온으로 처리할 경우, 중심 금속이 환원이 되는 동시에, 유기화합물의 분해가 일어나 비저항 2.5 내지 3.0  $\mu\Omega\text{cm}^{-1}$ 의 높은 전도도를 가진 금속필름 또는 패턴을 형성할 수 있음을 확인하고 본 발명에 이르게 되었다.
- <14> 다시말해, 본 발명은 저온에서 고전도성 금속필름 또는 패턴을 비교적 저온의 간단한 공정으로 형성할 수 있는 방법을 제공하기 위한 것이다.

### 【발명의 구성 및 작용】

- <15> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 한 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는, 금속 필름 또는 패턴 형성용 유기 금속 전구체에 관한 것이다:

- <16> 【화학식 1】

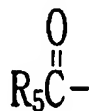


- <17> [상기 식에서,
- <18> M은 전이금속이며;
- <19> L' 는 중성 배위자이며;
- <20> X는 금속에 배위되거나 배위되지 않은 음이온이고;
- <21> m은 1 내지 10의 정수로서, m이 2 이상인 경우 각각의 M은 서로 같거나 다를 수 있고;
- <22> p는 0 내지 40의 정수이고, q는 0 내지 10의 정수이며, p 또는 q가 2 이상인 경우 각각의 L' 또는 X는 서로 같거나 다를 수 있고, p 와 q는 동시에 0이 되지 않으며;
- <23> L은 금속에 배워된 하기 화학식 2로 나타내어지는 히드라진계 화합물이고;

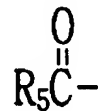
<24> 【화학식 2】



- <25> <상기 식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 는 서로 독립적으로 수소이거나; 치환기를 가진, 탄소수 1 내



지 20의 알킬 혹은 아릴이거나; 또는 이고, 이 때, 상기 치환기는 F-, Cl-, Br- 또는 I- 의 할로젠기; 아민기; 히드록시기 또는 -SH(sulfhydryl)기; 시아노기; 술폰산기(SO<sub>3</sub>H); 및

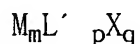


R<sub>6</sub>S-, 또는 R<sub>6</sub>O-(이 때, R<sub>6</sub> 는 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 아릴기임); 및 니트릴  
기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R<sub>5</sub> 는 R', R'<sub>2</sub>N, 또는 R'O (이 때, R'는 수소 혹은 탄소  
수 1 내지 20의 알킬 또는 아릴기임)이다>,

- <26> n은 1 내지 40의 정수로서, n이 2 이상인 경우 각각의 L은 서로 같거나 다를 수 있다].

<27> 본 발명의 또 다른 측면은 상기 화학식 2를 가진 히드라진계 화합물 및 하기 화학식 3으로 나타내어지는 유기금속화합물을 포함한 조성물에 관한 것이다:

<28> 【화학식 3】



<29> (상기 식에서, M, L', X, m, p 및 q는 전술한 바와 같다).

<30> 본 발명의 또 다른 측면은 상기 유기금속 전구체 또는 상기 조성물을 사용한 금속 필름 또는 패턴 형성방법에 관한 것이다.

<31> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

<32> 상기 화학식 1 및 화학식 3에서, 상기 유기금속화합물을 구성하는 금속 M은 바람직하게는 Ag, Au, Cu, Pd, Pt, Os, Ph, Co, Ni, Cd, Ir, 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속이며, 보다 바람직하게는 Ag, Au, 또는 Cu이다.

<33> 본 발명에 따른 유기금속전구체는 환원특성이 우수한 히드라진계 화합물을 배위자로서 포함하는 바, 이러한 히드라진계 배위자의 존재로 인해 유기금속 전구체 자체의 분해온도가 낮아질 뿐만 아니라, 금속필름 등의 형성 후, 가열처리에 의해 별도의 환원제 추가 없이 환원반응이 높은 수율로 진행하여 고순도의 금속박막 또는 필름을 형성할 수 있다.

<34> 상기 화학식 1 및 3에서, L' 은 금속에 결합된 배위자로서, N, P, As, O, S, Se, 또는 Te 등의 주게원자를 포함한 유기 화합물이며, 바람직하게는 상기 주게 원자를 포함하고 20개 이하의 탄소로 이루어진 화합물이고, 보다 바람직하게는, 아민화합물, 알콜 화합물, 포스핀,

포스파이트, 포스핀 옥사이드 화합물, 아르신화합물, 티올화합물, 카르보닐화합물, 알켄, 알킨 및 아렌으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 L'의 구체적인 예는 아세토니트릴, 이소프로필알콜 또는 프로필아민을 포함한다.

<35> 상기 화학식 1 및 3에서, X는 음이온으로서 금속화합물의 전기적으로 중성을 맞추어 주는 역할을 하며, 금속원자에 배위될 수도 있고, 배위되지 않을 수도 있다. 구체적으로 O, N, S, P, F, Cl, Br, I, Sb, B, As, Bi, Si, 및 Sn 중 1 이상의 원소를 포함한, 20개 이하의 탄소로 구성된 음이온이다. 상기 음이온의 구체적인 예로서는,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , 할라이드( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , 또는  $\text{I}^-$ ), 트리플루오로아세테이트, 이소티오시아네이트, 테트라알킬보레이트( $\text{BR}_4^-$ , 이 때, R은 메틸, 에틸 또는 페닐이다), 테트라할로보레이트( $\text{BX}_4^-$ , 이 때, X는 F 또는 Br이다), 헥사플루오로포스페이트( $\text{PF}_6^-$ ), 트리플레이트( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), 토실레이트( $\text{Ts}^-$ ), 술페이트( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 및 카보네이트( $\text{CO}_3^{2-}$ ), 아세틸아세토네이트, 하이드라지노 벤조익에시드( $\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2^-$ ), 및 트리플루오로안티모네이트( $\text{SbF}_6^-$ )을 들 수 있다. 하이드라지노 벤조익에시드( $\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2^-$ )와 같이, 음이온에 히드라진기가 포함된 경우, L에 히드라진기가 포함되어 있는 경우와 마찬가지로 분해 특성이 향상되어 추가로 바람직하다.

<36> 상기 화학식 1 및 3에서 n, p, 또는 q가 2 이상인 경우 각각의 L, L' 또는 X는 서로 같거나 다를 수 있으며, 또한 금속이 2개 이상인 경우 금속과 금속을 연결하는 배위자로 작용할 수 있다.

<37> 상기 화학식 1로 나타내어지는 유기금속전구체 화합물의 구체적인 예는  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$ ,  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})t\text{-부틸카르바제이트}$ ,  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})\text{벤조익히드라지드}$ ,  $\text{Ag}(\text{BF}_4)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$ ,  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$ , 또는  $\text{Ag}(\text{NO}_3)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$ 이다.

- <38>      상기 화학식 2로 나타내어지는 히드라진계 화합물의 구체적 예는 아세틱히드라지드, t-부틸카르바제이트, 벤조익히드라지드이다.
- <39>      상기 화학식 3으로 나타내어지는 유기금속화합물의 구체적인 예는  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})$ ,  $\text{Ag}(\text{C}_4\text{F}_7\text{COO})$ ,  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ ,  $\text{Ag}(\text{BF}_4)$  또는  $\text{AgNO}_3$  이다.
- <40>      본 발명의 상기 화학식 1로 나타내어지는 유기금속 전구체는, 상기 화학식 3으로 나타내어지는 유기금속화합물을 소정의 용매에 용해시킨 후, 동일 또는 상이한 용매에 용해시킨 상기 화학식 2로 나타내어지는 히드라진계 화합물을 적가하고, 상온에서 교반한 후, 용매를 제거하여 수득할 수 있다. 사용되는 용매는 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게는 아세토니트릴, 이소프로필알콜 또는 메탄올을 사용한다.
- <41>      본 발명에 따른 상기 화학식 2의 히드라진계 화합물 및 상기 화학식 3의 유기금속화합물을 포함한 조성물은 각각의 화합물을 아세토니트릴, 이소프로필알콜 또는 메탄올에 녹여서 상온에서 혼합하는 방법으로 제조된다.
- <42>      본 발명에 따른 상기 화학식 1로 나타내어지는 유기금속전구체, 또는 상기 화학식 2의 히드라진계 화합물 및 화학식 3의 유기금속화합물의 조성물을 사용하면, 간단한 공정의 저온처리를 통해 고전도도를 나타내는 고순도의 금속 필름 또는 패턴을 형성할 수 있다.
- <43>      보다 구체적으로, 상기 유기금속전구체 또는 상기 조성물을 그대로 혹은 적당한 유기용매에 용해시켜 기판에 도포시킨 후, 이를  $400^\circ\text{C}$  이하, 바람직하게는  $250^\circ\text{C}$  이하의 온도로 열처리하여 유기금속 화합물을 환원 및 분해시켜 높은 순도의 금속으로 이루어진 금속 필름을 수득한다. 패턴을 형성해야 할 경우, 기판에 도포된 상기 유기금속전구체용액 또는 조성물 용액에

특정 부분만을 열처리하고, 이를 용매로 현상함에 의해 소망하는 패턴을 수득할 수 있다. 부분 열처리는 예를 들어, 포토마스크하에 UV로 열처리하거나, 직접 레이저나 전자빔(e-beam)을 조사함에 의해 수행할 수 있다.

<44> 화학식 1로 나타내어지는 유기 금속전구체 또는 조성물을 용해시킬 때, 또는 패턴형성 후 현상 중에 사용되는 용매는 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게는 아세토니트릴(acetonitrile), 프로피오니트릴(propionitrile), 펜탄니트릴(pentanenitrile), 헥산니트릴(hexanenitrile), 헵탄니트릴(heptanenitrile), 이소부틸니트릴(isobutylnitrile) 등의 니트릴계 용매; 헥산(hexane), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 도데칸(dodecane) 등의 지방족계 탄화수소 용매; 아니졸(anisole), 메스틸렌(mesitylene), 크실렌(xylene) 등의 방향족계 탄화수소 용매; 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone), 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone), 시클로헥사논(cyclohexanone), 아세톤 등의 케톤계 용매; 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 디이소부틸에테르(diisobutyl ether), 이소프로필에테르(isopropyl ether) 등의 에테르계 용매; 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 부틸 아세테이트(butyl acetate), 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate) 등의 아세테이트계 용매; 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 부틸 알코올(butyl alcohol), 헥실 알코올(hexyl alcohol), 옥틸 알코올(octyl alcohol) 등의 알코올계 용매; 무기용매; 또는 이들의 혼합물을 사용한다.

<45> 본 발명에서 금속 필름 또는 패턴의 형성에 이용되는 기판의 재질은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 특별히 제한되지 않으며, 실리콘 또는 유리와 같은 무기물로 이루어진 기판, 플라스틱과 같은 유기물로 이루어진 기판, 또는 무기물과 유기물의 복합체로 이루어진 기판 등을 사용할 수 있다.

- <46> 본 발명에 따른 유기금속전구체 또는 조성물을 기판에 도포하기 위한 구체적인 방법으로는 스핀 코팅(spin coating), 롤 코팅(roll coating), 딥 코팅(deep coating), 분무 코팅(spray coating), 흐름 코팅(flow coating), 스크린 인쇄(screen printing) 등을 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 가장 바람직한 도포방법은 스핀 코팅이다.
- <47> 상기 도포 후, 400℃ 이하, 바람직하게는 250℃ 이하, 보다 바람직하게는 150℃ 내지 250℃의 온도로 열처리한다. 본 발명자의 연구에 따르면, 본 발명의 유기금속전구체는 그 리간드에 환원특성이 우수하고, 비교적 낮은 온도에서 활성화될 수 있는 히드라진 계열 화합물을 포함하고 있어, 열처리에 의해 활성화된 상기 히드라진계 리간드가 중심금속을 환원시키는 동시에 유기금속 전구체 화합물 전체의 분해를 촉진하여, 유기금속전구체 중 유기물 부분이 분해 제거된 순수 금속만을 수득할 수 있다(도 1 참조). 본 발명에 따른 유기금속화합물은 히드라진계 화합물의 도입으로 인해 특별한 환원처리 없이 중심금속의 환원이 높은 효율로 진행될 뿐만 아니라, 히드라진계 화합물 배위자가 도입될 경우, 그 열분해 온도가 현저히 낮아져 저온 열처리를 통해 전도성이 높은 순수 금속 필름을 수득할 수 있다. 이처럼 본 발명에 따른 유기금속전구체를 이용할 경우, 저온의 열처리에 의해 분해와 환원이 동시에 진행하고, 유기금속전구체를 포함한 용액의 농도를 조절함에 의해 소망하는 두께의 코팅 필름을 수득할 수 있는 바, MOD를 이용한 종래기술상의 문제점이었던 '열처리시 용해로 인한 두께확보의 어려움'을 효과적으로 해결할 수 있다. 나아가, 본 발명자의 연구에 따르면, 히드라진계화합물과 유기금속화합물이 입체장애 등으로 완벽한 배위체를 형성할 수 없는 경우라도, 양자를 적절히 혼합함에 의해 열분해온도 저하효과 및 환원효과를 낼 수 있다.
- <48> 열처리는 질소, 진공, 공기 등 임의의 분위기 하에서 진행될 수 있다. 본 발명에 유기금속전구체 또는 조성물을 사용할 경우, 주변 분위기에 관계없이 높은 전도도를 가지는 고순도

금속필름을 수득할 수 있어 추가로 유리하며, 수득된 필름의 모폴로지도 매우 우수하다. 나아가, 상기 열처리는 200℃ 이하, 바람직하게는 100 내지 150℃의 온도에서의 소프트베이킹과, 200℃ 내지 400℃에서의 어닐링으로 나누어 수행할 수 있다.

<49> 상기 유기금속전구체 또는 상기 조성물은 열을 이용한 모든 공지된 패턴형성방법에 적용될 수 있으며, 특히, 소프트 리소그래피, 임프린팅(imprinting), 잉크젯 프린팅(ink-jet printing), 실크 스크린(silk-screen), 전자기파(레이저, 전자빔, UV 포함)를 이용한 직접 패턴 형성방법에 유용하게 적용가능하다.

<50> 여기서, "소프트 리소그래피"라 함은 마이크로컨택 프린팅(microcontact printing), 마이크로트랜스퍼 프린팅(microtransfer printing), 마이크로몰딩 인 캐필러리(micro molding in capillary, MIMIC), 및 용매-보조 마이크로몰딩(solvent-assistance micromolding)을 포함하는 개념으로, 미세패턴을 가진 엘라스토머성(elastomeric) 스탬프 또는 몰드를 사용하여 기판상에 유기화합물 또는 유기재료의 패턴을 이전하는 것을 말한다(참조: Younan Xia 등, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 550-575). 소프트 리소그래피에서는 접촉 프린팅 등에 의해 기판상에 소정의 화합물로 이루어진 자기-집합 단일층(self-assembled monolayer)을 형성하고, 또한 엠보싱(임프린팅: imprinting) 및 레플리카 몰딩에 의해 재료 안에 미세 구조를 형성한다. 본 발명에 따른 유기금속전구체 또는 조성물을 이용한 방법은 i) 미세패턴을 가진 몰드 또는 스탬프를 준비하는 단계; ii) 화학식 1의 유기금속전구체 용액 또는, 화학식 2 및 3의 히드라진 화합물 및 유기금속화합물을 포함한 조성물 용액을 상기 몰드에 주입하거나 스탬프에 도포한 후, 이를 소정의 기판에 이전시키고 열처리하는 단계를 포함한다. 상기 몰드 또는 스탬프는 바람직하게는 PDMS (폴리디메틸실란: polydimethylsilane)로 이루어져 있다.



<51> 이하, 구체적인 실시예를 가지고 본 발명의 구성 및 효과를 보다 상세히 설명하지만, 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 명확하게 이해시키기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

<52> [실시예]

<53> 유기 금속 전구체 화합물의 제조예:

<54> 모든 화합물을 합성함에 있어서 Schlenk 기술 또는 Glove box 기술을 사용하여 수분이나 산소 분위기를 배제한 질소 분위기 상태에서 진행하였다.

<55> 1)  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$  의 합성

<56> 50mL의 둥근 Schlenk 플라스크에 실버트리플루오르아세테이트 [silver trifluoroacetate :  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})$ ] 2.209g(10.000 mmol)을 20mL의 아세토니트릴(MeCN)에 용해시키고, 동일 용매에 용해된 아세틱히드라지드 (acetichydrazide:  $\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$ ) 0.781g(10.000 mmol)을 상기 실버트리플루오로아세테이트 용액에 적가하였다. 이를 상온에서 약 15분 동안 교반하면서 반응시킨 후 감압하여 3~4시간에 걸쳐 용매를 모두 제거하였다. 이렇게 얻은 화합물의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 결과는 다음과 같다.

<57>  $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}, \text{ppm}): 9.27 [\text{s}, 1\text{H}, -\text{CH}_3\text{CON}-\underline{\text{H}}], 4.79 [\text{s}, 2\text{H}, -\text{NHN}-\underline{\text{H}}_2], 1.83 [\text{s}, 3\text{H}, -\text{NHCOCH}_3]$

<58> 2)  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})\text{t-부틸카르바제이트}$  의 합성

<59> 아세트히드라지드 대신 t-부틸카르바제이트(t-Butylcarbazate) 1.322g (10.000 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 1) 과 동일한 방법으로 Ag(CF<sub>3</sub>COO)t-부틸카르바제이트를 합성하였다. <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 결과는 다음과 같다.

<60> <sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>CN, ppm) : 7.72 [s, 1H, -OCON-H], 4.59 [s, 2H, -NHN-H<sub>2</sub>], 1.44 [s, 9H, -NHCOOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

<61> 3) Ag(CF<sub>3</sub>COO)벤조익히드라지드 의 합성

<62> 아세트히드라지드 대신 벤조익히드라지드(benzoichydrazide) 1.362g (10.000 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 1) 과 동일한 방법으로 Ag(CF<sub>3</sub>COO)벤조익히드라지드 를 합성하였다. <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 결과는 다음과 같다.

<63> <sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>CN, ppm) : 9.10[s, 1H, -PhCON-H], 4.61[s, 2H, -NHN-H<sub>2</sub>], 7.77[d, 2H, -PhCO/2,6H], 7.44[m, 2H, -PhCO/3,4,5H]

<64> 4) Ag(BF<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>CONHNH<sub>2</sub> 의 합성

<65> 실버트리플루오르아세테이트 대신 실버테트라플루오로보레이트(silver tetrafluoroborate: AgBF<sub>4</sub>) 1.947g (10.000 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 1) 과 동일한 방법으로 Ag(BF<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>CONHNH<sub>2</sub> 를 합성하였다. <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 결과는 다음과 같다.

<66> <sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>CN, ppm) : 7.94[s, 1H, -CH<sub>3</sub>CON-H], 4.24[s, 2H, -NHN-H<sub>2</sub>], 1.83[s, 3H, -NHCOH<sub>3</sub>]

<67> 5)  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$  의 합성

<68> 실버트리플루오르아세테이트 대신 실버 트리플루오로 메탄 설포테이트 [silver trifluoromethane sulfonate :  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ ] 2.569g(10.000 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 1) 과 동일한 방법으로  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$  를 합성하였다.  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 결과는 다음과 같다.

<69>  $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}, \text{ppm}) : 8.03[\text{s}, 1\text{H}, -\text{CH}_3\text{CON}-\underline{\text{H}}], 4.42[\text{s}, 2\text{H}, -\text{NHN}-\underline{\text{H}}_2], 1.82[\text{s}, 3\text{H}, -\text{NHCO}\underline{\text{H}}_3]$

<70> 6)  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$  의 합성

<71> 실버트리플루오르아세테이트 대신 실버헥사플루오로안티모네이트 [silver hexafluoroantimonate :  $\text{AgSbF}_6$ ] 3.436g (10.000 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 1) 과 동일한 방법으로  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$  를 합성하였다.  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 결과는 다음과 같다.

<72>  $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}, \text{ppm}) : 7.82[\text{s}, 1\text{H}, -\text{CH}_3\text{CON}-\underline{\text{H}}], 4.32[\text{s}, 2\text{H}, -\text{NHN}-\underline{\text{H}}_2], 1.82[\text{s}, 3\text{H}, -\text{NHCO}\underline{\text{H}}_3]$

<73> 7)  $\text{Ag}(\text{NO}_3)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$  의 합성

<74> 실버트리플루오르아세테이트 대신 질산화은 [silver nitrate :  $\text{AgNO}_3$ ] 1.699g(10.000 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 1) 과 동일한 방법으로  $\text{Ag}(\text{NO}_3)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$  를 합성하였다.  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 결과는 다음과 같다.

<75>  $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}, \text{ppm}) : 9.04[\text{s}, 1\text{H}, -\text{CH}_3\text{CON}-\underline{\text{H}}], 4.92[\text{s}, 2\text{H}, -\text{NHN}-\underline{\text{H}}_2], 1.89[\text{s}, 3\text{H}, -\text{NHCO}\underline{\text{H}}_3]$

<76> 유기 금속 화합물 및 히드라진 화합물의 조성물 제조예:<77> 20mL의 바이알에 실버트리플루오르아세테이트 [silver trifluoroacetate :  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})$ ]

2.209g(10.000 mmol)을 5mL의 아세토니트릴에 용해시키고, 동일 용매(5mL)에 용해된

$$(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NHNHCO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$$
 0.736g(10.000 mmol)을 상기 실버트리플루오르아세테이트 용액에 적가하여, 1M 농도의 전구체 시료를 준비하였다.
<78> 실시예 1 내지 8 : 금속 필름의 형성

&lt;79&gt; 상기 제조예에서 합성된 유기금속 전구체 화합물 1) 내지 7) 및, 상기 조성물을 사용하여 금속 필름을 형성하고 그 특성을 평가하였다.

&lt;80&gt; 구체적으로, 하기 표 1에 나타난바와 같이 유기금속 화합물을 소정의 용매에 용해시키고, 유리 기판에 스핀코팅을 한 후, 진공 분위기 하에서 150℃에서 소프트 베이킹(soft-baking)하고, 다시 250℃에서 어닐링(annealing) 하였다. 수득된 필름의 두께 및 비저항값은, 각각 알파-스텝 및 4점 프로브(four point probe)를 사용하여 측정하였다.

<81> 1) 내지 7)의 유기금속 전구체 화합물 중, 1)  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$  및 2)  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})t$ -부틸 카르바제이트는 아세토니트릴 및 2-프로판올(2-propanol)에 대한 용해도가 가장 좋았다. 모든 금속 필름에 대해 형성된 박막의 육안상의 상태, 전기 전도도가 우수하였으며, 용매를 두가지 각각 사용했을 때 모두 같은 결과를 얻었다.  $\text{Ag}(\text{BF}_4)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$  경우 형성된 박막이 유리기판에 대한 접착력이 특히 우수하였다.  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})$ 벤즈히드라지드의 경우 아세토니트릴에 대한 용해도가 부족하여 아세토니트릴과 아세톤을 1:1로 섞어 사용하였다.

## &lt;82&gt; 【표 1】

실시예	화합물	코팅용매	농도	비저항 ( $\mu \Omega \text{cm}^{-1}$ )	두께(A)
1	$\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$	MeCN	1.5M	2.5	2000
2	$\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})$ t-부틸카르바제이트	MeCN	1.5M	3.3	1853
3	$\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})$ 벤조익히드라지드	아세톤: MeCN (1:1)	1.0M	256	2053
4	$\text{Ag}(\text{BF}_4)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$	MeCN	1.5M	10.2	2053
5	$\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$	MeCN	1.5M	113	3010
6	$\text{Ag}(\text{SbF}_6)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$	MeCN	1.5M	120	2200
7	$\text{Ag}(\text{NO}_3)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$	MeCN	1.5M	4	2005
조성물	$\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})/$ $(\text{CH}_3)_3\text{COCONHNHCO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	MeCN	1.0M	5.2	1950

## &lt;83&gt; 실시예 9 : 전구체 농도에 따른 박막특성변화

<84> 상기 제조예 1)에서 합성한  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$  를 이소프로필알콜에 소정의 농도로 각각 희석시키고, 실시예 1 내지 8에서와 같은 기판 공정 조건으로 금속 박막을 형성하고, 마찬가지로 두께, 비저항의 특성을 살펴 보았다. 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2로부터, 농도가 올라감에 따라서 두께가 함께 커지고, 비저항 값은 1M 농도에서  $2.5 \mu \Omega \text{cm}^{-1}$ 로 낮아지면 그 이상의 농도에서는 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 1.5M 농도로 형성된 박막의 X선 회절 분광법(XRD) 분석 데이터와 SEM를 각각 도 3 및 도 4에 나타내었다. 각 면들에서  $2\theta$  값을 볼 때 은의 다결정(polycrystal)이 형성되었음을 알 수 있다.

## &lt;85&gt; 실시예 10 : 박막 공정분위기에 따른 특성변화

<86> 상기 제조예 1)에서 합성한  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$  을 이소프로필알콜내에 1.5M 농도로 희석한 후에 스핀코팅하고, 질소( $\text{N}_2$ ), 공기(air), 진공(vacuum)의 분위기에서 열처리하였다. 열처리는  $150^\circ\text{C}$ 에서 먼저 소프트 베이킹(soft-baking)하고, 열처리 온도를 각각  $200^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ 로 바꾸어가면서 어닐링하였다. 형성된 박막에 대해 비저항 값을 측정하여 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5으로부터, 비저항 값은 온도에만 의존하여 변하며, 주위 분위기에 크게 영향받지 않음을 알 수 있었다.

<87> 실시예 11 : UV광을 이용한 패턴형성

<88> 상기 제조예 1)에서 합성한  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$  을 이소프로필알콜내에 1.5M 농도로 희석한 후에, 이를 유리기판에 스핀코팅하고, 소정의 패턴을 가진 마스크를 대고, 대기중 열이 함께 나오는 노광기(오리엘사 1KW, UV broad band)에서 UV에 5 내지 10 분동안 노출시키고, 동일 용매로 현상하였다. 수득된 패턴은 도 6에 나타내었다.

<89> 실시예 12 : 마이크로컨택 프린팅법을 이용한 패턴형성

<90> 미리 패턴이 형성된 PDMS(Polydimethylsiloxane) 스탬프에 OTS(octadecyltrichlorosilane) 용액을 도포한 후, 이를 소정의 유리 기판에 이전시키면 OTS 패턴이 형성된다. 상기 제조예 1)에서 합성한  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$  을 이소프로필알콜내에 1.5M 농도로 희석한 후에, 이를 OTS를 처리한 유리기판에 스핀코팅하면 OTS가 처리되지 않은 부분에 유기금속 전구체화합물이 코팅

이 된다. 이를 200℃ 대기중에서 5분간 열처리하면, 화합물이 코팅된 부분에 은(Ag) 금속 패턴이 형성된다.(도 7 참조).

#### 【발명의 효과】

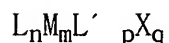
<91> 본 발명에 따른 유기금속 전구체 또는 조성물을 사용할 경우, 공정의 분위기에 대한 제한 없이 저온의 간단한 공정을 통해 고순도의 금속 필름 또는 패턴을 수득할 수 있고, 수득된 필름 또는 패턴의 전도특성 및 모폴로지도 우수하다. 이와같이 수득된 필름은 플렉서블 디스플레이 및 대화면 TFT-LCD 분야를 포함한 전자소자분야에 유용하게 사용될 수 있다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는, 금속 필름 또는 패턴형성용 유기 금속 전구체:

[ 화학식 1 ]



[ 상기 식에서,

M은 전이금속이며;

L'는 중성 배위자이며;

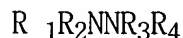
X는 금속에 배위되거나 배위되지 않은 음이온이고;

m은 1 내지 10의 정수로서, m이 2 이상인 경우 각각의 M은 서로 같거나 다를 수 있고;

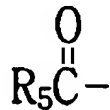
p는 0 내지 40의 정수이고, q는 0 내지 10의 정수이며, p 또는 q가 2 이상인 경우 각각의 L' 또는 X는 서로 같거나 다를 수 있고, p와 q는 동시에 0이 되지 않으며;

L은 금속에 배위된 하기 화학식 2로 나타내어지는 히드라진계 화합물이고;

[화학식 2]

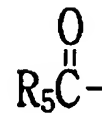


<상기 식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소이거나; 치환기를 가진, 탄소수 1 내



지 20의 알킬 혹은 아릴이거나; 또는 이고, 이 때, 상기 치환기는 F-, Cl-, Br- 또는 I-의 할로젠기; 아민기; 히드록시기 또는 -SH(sulphydril)기; 시아노기; 술폰산기(SO<sub>3</sub>H);





및  $\text{R}_6\text{S}^-$ , 또는  $\text{R}_6\text{O}^-$  (이 때,  $\text{R}_6$  는 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 아릴기임); ; 및  
 니트릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,  $\text{R}_5$  는  $\text{R}'$ ,  $\text{R}'_2\text{N}$ , 또는  $\text{R}'\text{O}$  (이 때,  $\text{R}'$  는 수소 혹은  
 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 아릴기임)이다>;

$n$ 은 1 내지 40의 정수로서,  $n$ 이 2 이상인 경우 각각의  $\text{L}$ 은 서로 같거나 다를 수 있다].

## 【청구항 2】

제 1항에 있어서, 금속  $\text{M}$ 은  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ir}$ , 및  $\text{Fe}$ 로 이루어진 군  
 으로부터 선택되는 금속이고;

$\text{L}'$  는 금속에 결합된 배위자로서,  $\text{N}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Se}$ , 또는  $\text{Te}$ 의 주계원자를 포함하고 20개  
 이하의 탄소로 이루어진 화합물이고;

$\text{X}$ 는 금속원자에 배위되거나 배위되지 않은,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , 할라이드( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , 또  
 는  $\text{I}^-$ ), 트리플루오로아세테이트, 이소티오시아네이트, 테트라알킬보레이트( $\text{BR}_4^-$ , 이 때,  $\text{R}$  은  
 $\text{Me}$ ,  $\text{Et}$  또는  $\text{Ph}$ 이다), 테트라할로보레이트( $\text{BX}_4^-$ , 이때,  $\text{X}$  는  $\text{F}$  또는  $\text{Br}$  이다), 헥사플루오로  
 포스페이트( $\text{PF}_6^-$ ), 트리플레이트( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), 토실레이트( $\text{Ts}^-$ ), 술페이트( $\text{SO}_4^{2-}$ ),  
 카보네이트( $\text{CO}_3^{2-}$ ) 아세틸아세토네이트, 트리플루오로안티모네이트( $\text{SbF}_6^-$ ) 및, 히드라진기를  
 포함한 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 또는 2 이상의 음이온인 것을 특징으로 하는  
 유기금속 전구체.

【청구항 3】

제 1항에 있어서 L' 은 아민화합물; 알콜 화합물; 포스핀, 포스파이트, 또는 포스핀 옥사이드 화합물; 아르신 화합물; 티올화합물; 카르보닐화합물; 알켄; 알킨; 및 아렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기 금속 전구체.

【청구항 4】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 화학식 1로 나타내어지는 유기금속전구체가  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$ ,  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})t\text{-부틸카르바제이트}$ ,  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})\text{벤조익히드라지드}$ ,  $\text{Ag}(\text{BF}_4)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$ ,  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$ , 또는  $\text{Ag}(\text{NO}_3)\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$  인 금속 필름 또는 패턴형성용 유기 금속 전구체.

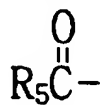
【청구항 5】

하기 화학식 2로 나타내어지는 히드라진계 화합물 및 하기 화학식 3으로 나타내어지는 유기금속화합물을 포함한, 금속필름 또는 패턴 형성용 조성물:

[ 화학식 2]

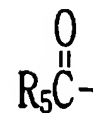


[ 상기 식에서,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  및  $\text{R}_4$  는 서로 독립적으로 수소이거나; 치환기를 가진, 탄소수 1



내지 20의 알킬 혹은 아릴이거나; 또는 이고, 이 때, 상기 치환기는  $\text{F-}$ ,  $\text{Cl-}$ ,  $\text{Br-}$

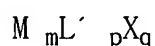
또는  $\text{I-}$  의 할로젠기; 아민기; 히드록시기 또는  $\text{-SH(sulphydril)}$ 기; 시아노기; 술폰산기( $\text{SO}_3$



H); 및  $\text{R}_6\text{S}-$ , 또는  $\text{R}_6\text{O}-$  (이 때,  $\text{R}_6$  는 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 아릴기임);

및 니트릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,  $\text{R}_5$  는  $\text{R}'$ ,  $\text{R}'_2\text{N}$ , 또는  $\text{R}'\text{O}$  (이 때,  $\text{R}'$  는 수소 혹은 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 아릴기임)이다]; 및,

[화학식 3]



(상기 식에서,  $\text{M}$ ,  $\text{L}'$ ,  $\text{X}$ ,  $m$ ,  $p$  및  $q$ 는 청구항 1에 기재된 바와 같다).

#### 【청구항 6】

제 1항의 유기금속전구체 또는 제 5항의 조성물의 용액을 이용하여 열에 의해 금속필름 또는 패턴을 형성하는 방법.

#### 【청구항 7】

제 6항에 있어서, 금속 필름 또는 패턴 형성은 마이크로컨택 프린팅, 미믹, 임프린팅, 잉크젯 프린팅, 또는 실크스크린을 이용하여 패턴을 형성한 후, 열을 가하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 【청구항 8】

제 6항에 있어서, 제 1항의 유기금속전구체 또는 제 6항의 조성물의 용액은 상기 전구체 또는 조성물을 아세토니트릴(acetonitrile), 프로피오니트릴

(propionitrile), 펜탄니트릴 (pentanenitrile), 헥산니트릴(hexanenitrile),  
 헵탄니트릴(heptanenitrile), 또는 이소부틸니트릴(isobutylnitrile)과 같은  
 니트릴계 용매; 헥산(hexane), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 또는 도데칸  
 (dodecane)과 같은 지방족계 탄화수소 용매; 아니졸(anisole), 메스틸렌  
 (mesitylene), 또는 크실렌(xylene)의 방향족계 탄화수소 용매; 메틸이소부틸케톤  
 (methyl isobutyl ketone), 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone), 또는 시클로헥산  
 온(cyclohexanone), 아세톤의 케톤계 용매; 테트라히드로퓨란  
 (tetrahydrofuran), 디이소부틸에테르(diisobutyl ether), 이소프로필에테르  
 (isopropyl ether) 등의 에테르계 용매; 에틸 아세테이트(ethyl acetate),  
 부틸 아세테이트(butyl acetate), 프로필렌 글리콜 또는 메틸에테르 아세테이트  
 (propylene glycol methyl ether acetate)의 아세테이트계 용매; 이소프로필  
 알코올 (isopropyl alcohol), 부틸 알코올(butyl alcohol), 헥실 알코올  
 (hexyl alcohol), 또는 옥틸 알코올(octyl alcohol)의 알코올계 용매; 무기용매; 및 이들의 혼  
 합물로 이루어진 군으로부터 선택된 용매에 용해시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 【청구항 9】

제 6항에 있어서, i) 제 1항 유기금속 전구체 또는 제 5항의 조성물을 용매에 용해시키고, 그  
 용액을 기판에 도포하는 단계; ii) 코팅된 필름을 400℃이하의 온도에서 부분적으로 열처리하  
 는 단계 및; iii) 용매로 현상하여 패터를 수득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속  
 패터 형성방법.

## 【청구항 10】

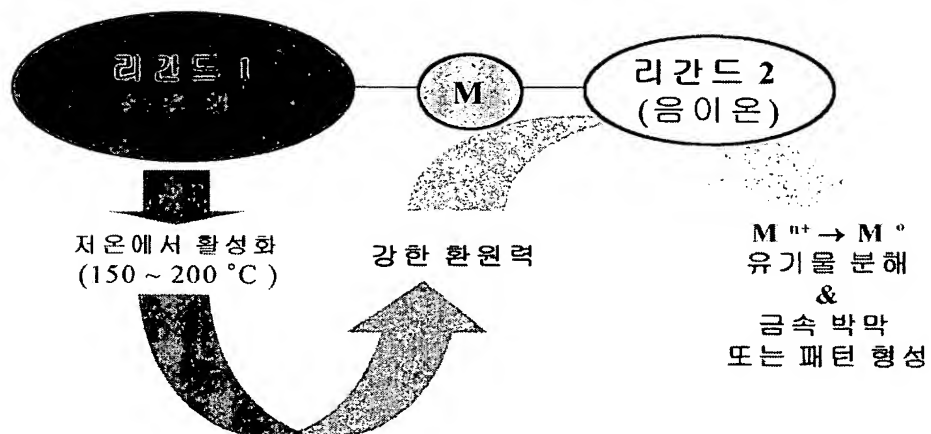
제 9항에 있어서, ii) 단계의 부분 열처리는 직접 레이저나 전자빔(e-beam)에 의해 수행하는 것을 특징으로 하는 금속 패턴 형성방법.

## 【청구항 11】

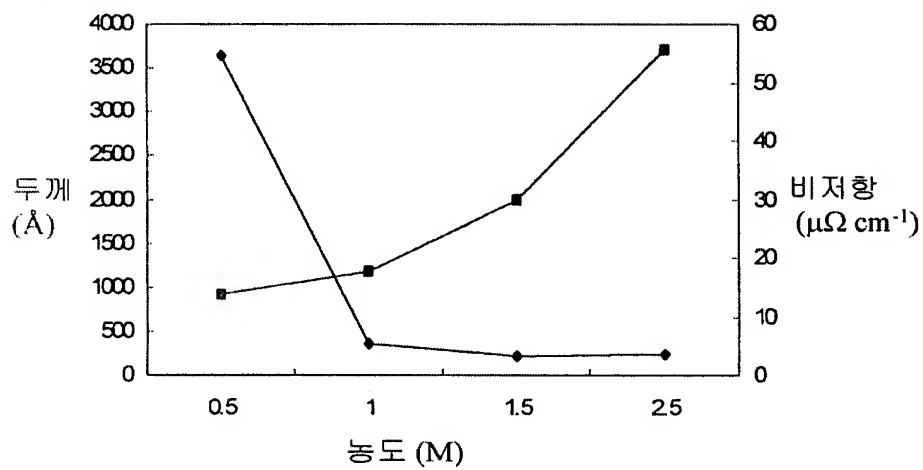
제 6항에 있어서, i) 미세패턴을 가진 몰드 또는 스탬프를 준비하는 단계; ii) 제 1항의 유기 금속전구체 용액 또는, 제 5항의 조성물 용액을 상기 몰드에 주입하거나 스탬프에 도포한 후, 이를 소정의 기판에 이전시키고 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 패턴형성방법.

## 【도면】

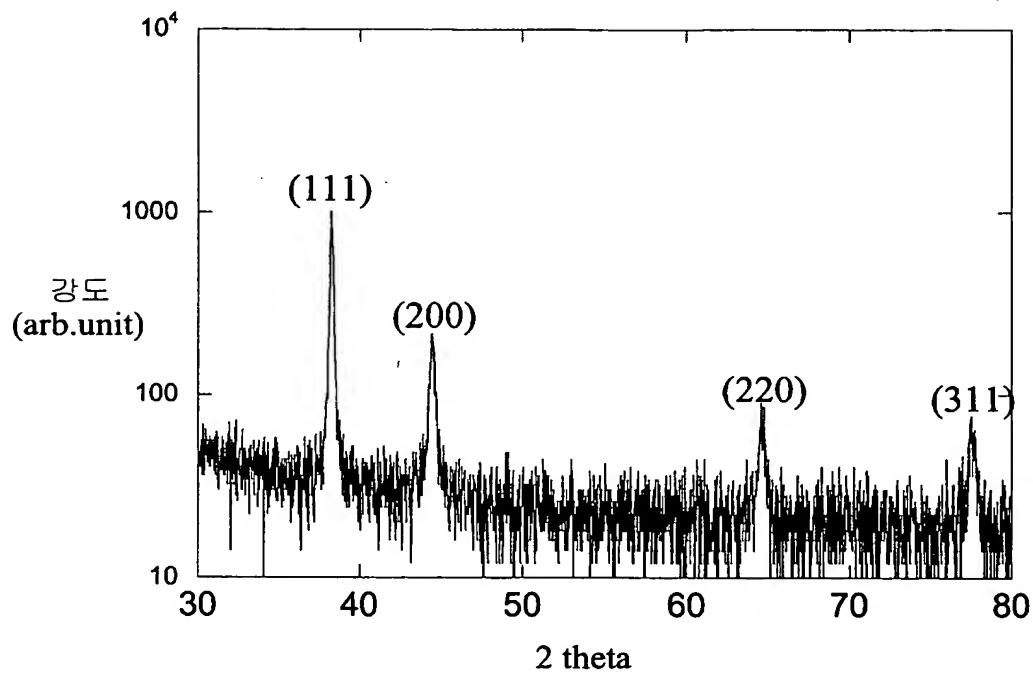
【도 1】



【도 2】

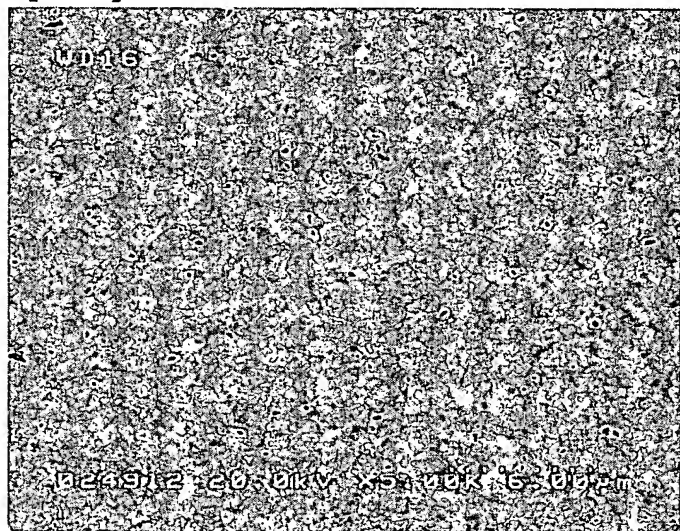


【도 3】

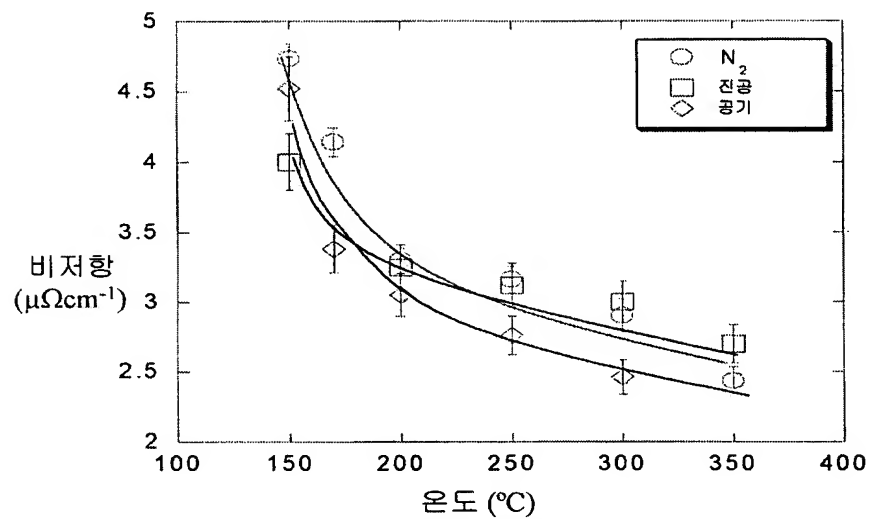


XRD 결과

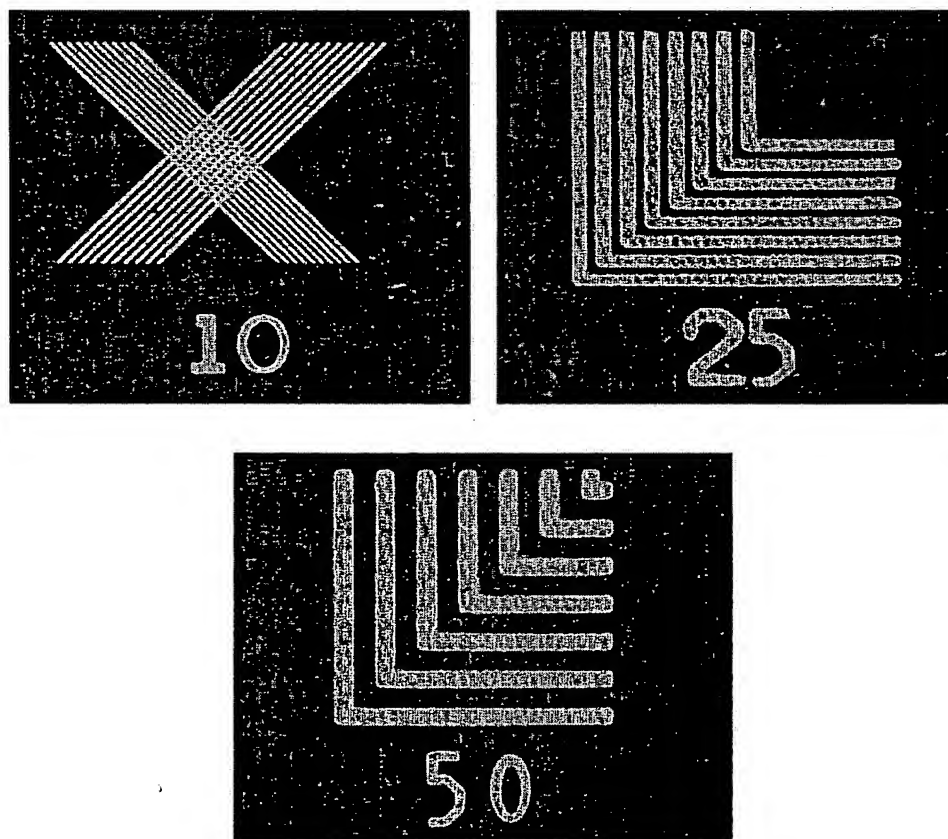
【도 4】



【도 5】



【도 6】





【도 7】

